

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002207505

WPI Acc No: 1979-06648B/ 197904

Treatment of alkali salt-contg. waste water - discharged from acrylic ester mfg. process

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP ); NITTETSU CHEM MACH (NIUA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| JP 53142057 | A    | 19781211 |             |      |      | 197904 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 7756871 A 19770517

Abstract (Basic): JP 53142057 A

The alkali salt-contg. waste water discharged from acrylic ester mfg. process, in which a vapour mixt. obtd. from the vapour phase catalytic oxidn., of propylene or acrolein is cooled to recover acrylic acid, the acrylic acid is subjected, after treatment such as purification etc., according to need, to esterification, and the mixt. obtd. is subjected to alkali-washing to recover acrylic ester, is heated at a temp. more than that of the vapour mixt. to bring into contact with the vapour mixt.

Part of the water contained in the alkali salt-contg. waste water is given off into the vapour phase, and the alkali salt-contg. waste water thus dehydrated is put into an incinerator to burn out. The waste water is put into the top of the incinerator, burned products are taken out of the incinerator bottom, and the heat generated from the incineration of the waste water is turned to the heating of the alkali-salt contg. waste water.

Provides an efficient, economical, pollution-free treatment method for the alkali salt-contg. waste water from acrylic ester mfg. process because clean waste gas of approx. 150-400 degrees C. is released into the air and the heat of incineration is again used in the heating of the waste water.

Title Terms: TREAT; ALKALI; SALT; CONTAIN; WASTE; WATER; DISCHARGE; ACRYLIC; ESTER; MANUFACTURE; PROCESS

Derwent Class: A41; E17; Q73

International Patent Class (Additional): C02C-005/00; F23G-007/04

File Segment: CPI; EngPI

11  
2  
3

2

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—142057

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)12月11日  
F 23 G 7/04 92(7) C 2 7456—34  
C 02 C 5/00 1 0 1 91 C 9 7506—46 発明の数 1  
91 C 91 6525—26 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤アクリル酸エステル製造工程からのアルカリ  
塩含有廃水の浄化法

⑥特 願 昭52—56871

⑦出 願 昭52(1977)5月17日

⑧発 明 者 松田光司

四日市市東邦町1番地 三菱油  
化株式会社四日市事業所内

同 笠井六郎

四日市市東邦町1番地 三菱油  
化株式会社四日市事業所内

同 見立和夫

東京都大田区南千束町一丁目13  
番7号

⑨発 明 者 山田新

東京都江東区東陽町四丁目12番  
20号219

⑩出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

同 日鉄化工機株式会社

東京都千代田区外神田1丁目16  
番9号 朝風二号館ビル

⑪代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

明 細 書

発明の名称

アクリル酸エステル製造工程からのアルカリ塩  
含有廃水の浄化法

特許請求の範囲

1. プロピレンまたはアクロレインの気相接触酸  
化により得られる気相混合物を冷却してアクリル  
酸を回収し、このアクリル酸を必要に応じて精製  
等の処置後に酸媒の存在下にエステル化し、得  
られる混合物をアルカリ性洗液に付してアクリル  
酸エステルを回収する方法において、下記の工程  
を含むことを特徴とする、アクリル酸エステル製  
造工程でのアルカリ性洗液により生じるアルカリ  
塩含有廃水の浄化法。

(1) アクリル酸を回収したのちの上記気相混合物  
に該気相混合物より高い沸点に加熱したアルカ  
リ塩含有廃水を接触させて、アルカリ塩含有廃  
水中の水分の一部を、昇温した該気相混合物中

に蒸発させる。

(2) このようにして水分量を減少させたアルカリ  
塩含有廃水を、焼却処理に付す。

(3) この焼却処理に際して発生する熱をよび  
(または)上記工程(1)から生じる気相混合物を  
焼却処理した場合に発生する熱によつて、上  
記工程(1)のアルカリ塩含有廃水の加熱を行なう。

2. 焼却炉の上部から蒸気を供給して焼却す  
ることによつて工程(2)を実施する、特許請求の範  
囲第1項記載の方法。

3. 焼却炉の下部で焼却生成物を水と直接接  
触させて急冷する、特許請求の範囲第2項記載の  
方法。

4. 工程(1)から生じる気相混合物を焼却処理に付  
す、特許請求の範囲第1項、第2項または第3項  
に記載の方法。

発明の詳細な説明

(1)発明の背景

本発明は、プロピレンまたはアクロレインの気

相接触酸化によるアクリル酸製造工程とこの工程からのアクリル酸の酸接触エステル化によるアクリル酸エステル製造工程とからなるアクリル酸エステル製造プロセスにおいて、このアクリル酸エステル製造工程から排出されるアルカリ塩含有廃水を浄化する方法に関する。

プロピレンを気相接触酸化して、直接またはいつたんアクロレインをつくってからそれを酸化して、アクリル酸を製造する方法は周知である。いずれの場合にも、接触酸化工程からの生成ガスはアクリル酸を含んでおり、この生成ガスを単独に冷却あるいは水注入による冷却によつて冷却してアクリル酸を回収する。アクリル酸回収後のガスは20〜35℃程度の温度であり、またその温度で水分が飽和しているが、この廃ガスは焼却処理される。

このようにして回収されたアクリル酸は、通常は精製したのち、エステル化工程に送られる。エステル化工程に送られるアクリル酸は、常在過り酸触媒したとえば、パラトルエンスルホン酸な

特開昭53-142057(2)

どの有機酸あるいは酸などの無機酸)を使用して行なわれる。エステル化工程から得られるアクリル酸エステルはアルカリ水溶液で洗浄して触媒酸を除去し、場合により水洗してアルカリ分を除去する。従つて、アクリル酸エステル製造工程からは、アルカリ塩含有廃水が排出されることになる。

このようにして排出されるアルカリ塩含有廃水は、触媒酸とアルカリとの塩の外に、過剰アルカリ、過剰のアクリル酸エステル、未反応のアクリル酸またはアクリル酸塩およびアルコール(メタノール、エタノール、ブタノール類、2-エタノヘキサノールなど)などの有機物を含有する汚染水であつて、含有有機物濃度は必ずしも高くはないといへ、そのままでは河川、海洋などへは放流できない。

従来、このような汚染水は、通常は他の汚染水と混合して、水素イオン濃度を調整したうえ、生物化学的処理すなわち活性汚泥法による酸化処理をしてから放流されている。しかし、活性汚泥法

は方式に一般に大規模な設備が必要であり、また完全に浄化された処理水を得るには活性炭処理などの物理化学的末端処理を追加しなければならない。

一方、有機物含有廃水を焼却処理する方法も知られており、たとえば、特開昭49-63654号公報に記載された方法がある。この方法には、廃水中の有機物含有率が少ない場合すなわち発熱量が低い汚水(たとえば、前記のエステル化工程からの廃水)の場合には、大量の水分を昇温蒸発させるために多量の燃料が必要であるという問題があるが、この問題を解決されれば焼却処理はアルカリ性廃水処理法として有利なものといえよう。

#### (1) 発明の概要

本発明は焼却処理にみられる上記の問題を解決することを目的とし、前記のアクリル酸製造工程からの廃ガスを蒸気発生水の昇水剤となるように利用することによつてこの目的を達成しようとするものである。

従つて、本発明によるアクリル酸エステル製造工程でのアルカリ塩含有廃水の浄化法は、プロピレンまたはアクロレインの気相接触酸化により得られる気相混合物を冷却してアクリル酸を回収し、このアクリル酸を必要に応じて精製等の処理後に触媒酸の存在下にエステル化し、得られる混合物をアルカリ性洗浄液で付してアクリル酸エステルを回収する方法において、下記の工程を含むこと、を特徴とするものである。

- (1) アクリル酸を回収したのちの上記気相混合物(以下、蒸ガスという)に該気相混合物より高い温度に加熱したアルカリ塩含有廃水を接触させて、アルカリ塩含有廃水中の水分の一部を、昇温した蒸気相混合物中に蒸発させる。
- (2) このようにして水分量を減少させたアルカリ塩含有廃水を、焼却処理に付す。
- (3) この焼却処理に際して発生する熱量および(または)上記工程(1)から生じる気相混合物を焼却処理した場合に発生する熱量によつて、上記工程(1)のアルカリ塩含有廃水の加熱を行なう。

このように、本発明では焼却処理すべきアルカリ塩含有廃水をたとえばその燃焼により発生した熱量によつて加熱し、これをアクリル酸を回収したのちのプロピレンまたはアクロレイン気相酸化工程廃ガス（アクリル酸を回収したため冷却されていると共にその温度で水蒸気が飽和している）と直接接触させる。それによつてこの廃ガスの温度は上昇し、その結果この廃ガス中の飽和水蒸気圧値が高くなるので、そこへアルカリ塩含有廃水中の水分が一部蒸発して、この廃水の濃縮が行なわれる。すなわち、廃水濃度は原廃水濃度の約  $1/2 \sim 1/6$  程度となる。その結果、アルカリ塩含有廃水焼却処理に必要であつた燃料の使用量が  $1/2 \sim 1/3$  程度に減少する。アルカリ塩含有廃水の加熱はこの焼却処理の際に発生する熱量で賄われるから、この燃料使用量の減少はそのまゝ本発明による利得となる。

もつとも、通常は焼却処理すべきアクリル酸回収後の廃ガスは本発明の実施によつて加熱されたのでその分だけ燃料使用量が減るかも知れない

が、その他の手段によつて急冷し、さらに水で洗浄することによつて、アクリル酸を水溶液として回収する。20～35℃程度に冷却され、水が飽和した廃ガスが得られる。

この廃ガスは通常に従つて焼却処理されるのであるが、その前に本発明によつてアルカリ塩含有廃水の「脱水剤」として使用される訳である。

第1図はプロピレンの気相接触酸化によるアクリル酸エステル製造のフローシートである。プロピレン1、空気2および水蒸気3の混合物は酸化工程1に送られ、酸化反応生成物に次いで冷却工程2に送られて、生成アクリル酸が回収される。回収されたアクリル酸は精製工程3で精製されて、アクリル酸エステル製造工程へ送られる。冷却工程4で、アクリル酸回収後の廃ガス4が生じ、これが本発明によつて利用される。本発明で「アクリル酸を得る」ということは（専ら請求の範囲を限定する場合を含む）、精製工程3を経ない場合と精製した場合の両方を含むものとする。

この精製工程からは、酸性の廃水が排出される

が、その量は僅かでありまたこの廃ガス焼却処理の際に発生する熱量を本発明によるアルカリ性廃水の加熱に利用することもできるので、廃ガス処理は問題とはならない。

#### (1) 発明の具体的説明

##### 1. アクリル酸の製造

プロピレンまたはアクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法は周知であつて、たとえば大森英三著「アクリル酸とそのポリマー」(昭和48年12月30日 昭晃堂発行)第5～第9頁に説明されている。

通常は、空気、水蒸気およびプロピレンまたはアクロレインからなる気相混合物を触媒物炭素上に流してプロピレンまたはアクロレインを酸化してアクリル酸を得る。プロピレンを直接アクリル酸にまで酸化しないで、第一工程でアクロレインにまで酸化し、第二工程でこのアクロレインを酸化することからなる二段法も知られており、本発明はそのいずれをも対象とすることができ、

気相接触酸化により生成する気相混合物は水噴

ことがある。この廃水は、中和して中性またはアルカリ性にしてから、本発明でいう「アルカリ塩含有廃水」と共に本発明に従つて焼却処理することができる。

##### 2. アクリル酸のエステル化

触媒によるアクリル酸のエステル化も周知であり、たとえば前掲書、第16頁および第21～第24頁に説明されている。

粗エステルの洗浄はアルカリ水溶液によつて行なわれるのがふつうであつて、その後アルカリ除去のため水洗することもあるが、最初に水洗してからアルカリ水溶液で洗浄（および必要に応じて水洗）することもあり、いずれにしてもアルカリ塩含有廃水が生じる。従つて、本発明で「アルカリ性洗浄に付す」ということは（専ら請求の範囲を限定する場合を含む）、これらのいずれの洗浄段階をも包含するものとする。

このようにして生じた廃水が、本発明による焼却処理の対象となる。

第1図はプロピレンの気相接触酸化によつて製

造されたアクリル酸のエステル化のフローシートである。アクリル酸5、アルコール6および酸触媒7はエステル化工程9に送られ、エステル化生成物は洗浄工程Vにおいて水8および(または)アルカリ水溶液9によつて洗浄される。粗アクリル酸エステルはさらに精製工程VIに送られて、製品アクリル酸エステル10となる。洗浄工程Vからアルカリ塩含有廃水11が生じる。

### 3. アルカリ塩含有廃水の焼却処理

本発明によるアルカリ塩含有廃水の焼却処理は、この廃水の加熱、加熱された廃水と酸化工程廃ガスとの直接接触による廃水の濃縮、濃縮された廃水の焼却処理および焼却処理の際の熱量ないし最終酸化工程廃ガスの焼却処理の際の熱量による上記廃水の加熱、という原理からなっている。

第2図は、このような原理を実行する本発明廃水処理法のフローシートの一例である。

第2図において、廃水11は廃水放散塔12に供給され、ポンプ13によつて加熱装置14に送られて加熱されてから、再び放散塔12へもどされ(11)。こ

るまで廃水中の水分が蒸発して、水分飽和ガスとなる。この加熱加圧された廃ガス4は、廃ガス焼却炉15へ送られて焼却処理される。

廃ガスを加圧したことによつて濃縮された廃水は循環系17-18-19-20から排出されて(11)、廃水焼却炉15へ送られ、必要に応じて補助燃料12を加えてたとえば800～1000℃で焼却される。焼却炉からの最終排ガスは熱交換器16に送られて、廃水の加熱を行なつたのち、排出される(13)。

廃水焼却炉15は合目的な任意の構造のものでよいが、被燃物中にアルカリ金属成分が含まれていることを考慮すれば、上部に廃水および補助燃料の供給部があり、下部(炉内、炉外を問わない)に燃焼生成物が水と接触して急冷される急冷部を有する型設計(たとえば、特開昭49-53654号公報、「化学装置」1962年6月号第38～42頁あるいは同誌1964年12月号第1～10頁に記載されたもの)が特に適当である。

このような炉によれば、燃焼生成物は水噴射によりあるいは炉下部水封域を通過することによつて

の具体例では加熱装置は廃水焼却炉15からの排ガスを高濃度とする熱交換器であるが、廃水焼却炉で発生する熱量を熱源の少なくとも一部とする任意の加熱装置が使用可能であることはいうまでもない。従つて、たとえば、廃水焼却炉内に管状加熱装置を設けてそこに廃水を通すことによつて加熱を行なうこともできる。また、後記のように、酸化工程からの廃ガスの最終焼却処理の際に発生する熱量を廃水加熱の熱源の一部または全部として利用することもできる。一方、放散塔12は、良好な気液接触が可能で任意の形状のものでよく、具体的には、たとえば加熱された廃水11を上部から、廃ガス4を下部から導入する空塔あるいは充填ないし板状塔である。

一方、気相接触酸化工程からの排ガス4(水蒸気が飽和しており、また20～35℃程度の温度となつている)が放散塔12に導入されて、塔内で加熱された廃水11と接触(同流接触がふつうである)する。それによつて、廃ガスは50～70℃程度の温度に昇温し、またその温度での飽和水蒸気圧に達す

急冷され(たとえば90～98℃となる)、水分が飽和した状態で炉を出て(13)熱交換器16へ送られ、廃水を加熱したのち、循環排ガス13として排出される。熱交換器16で凝縮した排ガス13中の水分は蒸発されるか炉の急冷部へもどされる(14)。一方、廃水中に含まれていたアルカリ金属成分は800～1000℃程度の燃焼温度で無機酸アルカリ塩となる。この場合の無機アルカリ塩は炭酸塩であるが、廃水ないし補助燃料12に硫酸成分が存在すると優先的に硫酸塩となる(前記特開49-63654号公報参照)。このようにして生成した無機アルカリ塩は急冷部の水に溶解し、炉から排出されて(15)、無機酸アルカリ塩を回収するかあるいは希釈その物の処理をしてから最終放流水として放流される。急冷部での水バランスをとるため、水が供給される(16)。炉から排出された水相すなわち浄化された排水は、炭酸アルカリを含んでいる場合はアルカリ性であるので、これをアクリル酸エステルのアルカリ性廃水の洗浄水として利用することができる。

放散塔Ⅵにおいて加熱加温された酸化工程からの廃ガスの処理は自由であるが、通常は廃ガス焼却処理装置Ⅱで補助燃料17によつて焼却処理され、最も一般的には適当に熱回収(ⅢおよびⅩ)されたのち、150～400℃程度の所定な廃ガスとして大気中へ放出される(18)。熱回収装置ⅢおよびⅩ(必ずしも2基に限定されない)は、廃水の加熱に利用することができる。

#### 4. 実験例

##### 実験例-1

- (1) プロピレンの気相酸触媒化により得られたアクリル酸とコーブタノールからパラトルエンスルホン酸を触媒としてアクリル酸コーブチルを連続的に製造するプロセスの洗浄工程からの原廃水を表2図に示した方法で処理した。
- (2) 放散塔Ⅵへ、下記表-1に示す原廃水11が2,300 kg/時で、アクリル酸製造プロセスより放出される酸化反応廃ガス4が30℃、0.15 kg/m<sup>3</sup>で12,360 kg/時(比重=1.25 kg/m<sup>3</sup>)で、それぞれ供給された。放散塔は、元来式の直径

1 m 40 cm、高さ8 mのものを用いた。

- (3) 塔底に至つた廃水を840トン/時の速度で熱交換器Ⅱを通過して加熱しつつ塔頂へ循環したところ、塔頂より放出される蒸気ガス密度は65℃となり、一万原廃水は蒸発され、770 kg/時の速度で液中燃焼式焼却装置Ⅹへ送られて(11)、焼却処理された。蒸発廃液には自燃性がなく、補助燃料として160 Nm<sup>3</sup>/時の燃料ガス12が供給された。
- (4) 液中燃焼式焼却装置Ⅹからの蒸気放流水15は2,650 kg/時で、その性状は表1に示す通り、化学的酸素要求量CODが2 ppm以下となつた。
- (5) 一万、放散塔Ⅵ塔頂を出た廃ガス4は、ガス-ガス熱交換器Ⅹにて400℃まで昇温され、酸化反応廃ガス焼却炉Ⅱで補助燃料17を用いて焼却処理された。燃焼廃ガスは、通常用いられる廃熱ボイラーⅢ及びガス-ガス熱交換器Ⅹにより熱回収され、200℃で大気へ放出された(18)。この際、酸化反応廃ガス焼却炉Ⅱにおける補助燃料の使用量は放散塔Ⅵを用いないで、酸化反

応廃ガスを直接焼却処理した場合(表2図例2)より140 Nm<sup>3</sup>/時減少した。主な操作条件は、表-2に示した通りであつた。

##### 比較例-1

実験例-1の原廃水を、放散塔Ⅵを用いないで直接に、液中燃焼式焼却装置Ⅹにて焼却処理した場合、補助燃料の使用量は520 Nm<sup>3</sup>/時となり、酸化反応ガスを400℃まで、酸化反応廃ガス焼却炉Ⅱの燃焼で加熱後、焼却処理すると、10 Nm<sup>3</sup>/時となつた(表-3)。

##### 比較例-2

原廃水を比較例-1と同様に処理し、酸化反応廃ガスを予熱しないで、酸化反応廃ガス焼却炉Ⅱで直接焼却した場合は、炉Ⅱでの補助燃料使用量は220 Nm<sup>3</sup>/時となつた。

表-1 原廃水と最終放流水の性状

|                    |                 | 原廃水11 | 最終放流水15 |
|--------------------|-----------------|-------|---------|
| 水 量                | トン/トン<br>製品 BA* | 0.65  | 0.75    |
| 化学的酸素<br>要求量(COD)  | ppm             | 5,100 | 20      |
| ソーダ含有<br>Na 量(g/g) |                 | 0.45  | 0.39    |

\* BA = アクリル酸 n-ブチル

表-2 操作条件

| 項目 | 項目              | 操作条件         |
|----|-----------------|--------------|
| Ⅲ  | 原 原 水           | 供給量(Ⅲ)       |
|    |                 | 2,300 Kg/Hr  |
|    | 循環量(Ⅲ)          | 840 トン/Hr    |
|    | 酸化反応槽ガス供給量(Ⅳ)   | 123.80 Kg/Hr |
| Ⅳ  | 入口温度(Ⅳ)         | 30℃          |
|    | 出口温度(Ⅳ)         | 65℃          |
|    | 燃 料 ガス 炉内温度     | 950℃         |
| Ⅴ  | 最終放出温度<br>(13') | 73℃          |
|    | 燃 料 ガス 炉内温度     | 800℃         |
| Ⅵ  | 最終放出温度<br>(18)  | 200℃         |

熱交換器までの交換熱  $1.1 \times 10^4 \text{ kcal/Hr}$ 

表-3 補助燃料使用量

燃料ガス低位発熱量 = 8,560 kcal/m<sup>3</sup>単位: m<sup>3</sup>/Hr

|  | 1<br>(B)/(A) | 1<br>(C)/(A) | 比較例-2<br>(C) | 比較例-1<br>(B) | 比較例-1<br>(A) | Xに<br>おける燃料使用量 | Yに<br>おける燃料使用増加量 | 合 計 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|------------------|-----|
|  |              |              |              |              |              |                |                  |     |
|  | 1            | 1            | 520          | 520          | 160          | 160            | 80               | 240 |
|  | 1/2.2        | 1            | 220          | 10           | 80           | 80             | 0                | 80  |
|  | 1/4.5        | 1            | 740          | 530          | 240          | 240            | 0                | 240 |

## 図面の簡単な説明

第1図は、プロピレンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造およびこのアクリル酸のエステル化によるアクリル酸エステルの製造のフローシートである。

I…酸化工程、II…冷却工程、III…エステル化工程、IV…洗浄工程、V…廃ガス、VI…アルカリ水溶液、VII…アルカリ塩含有廃水。

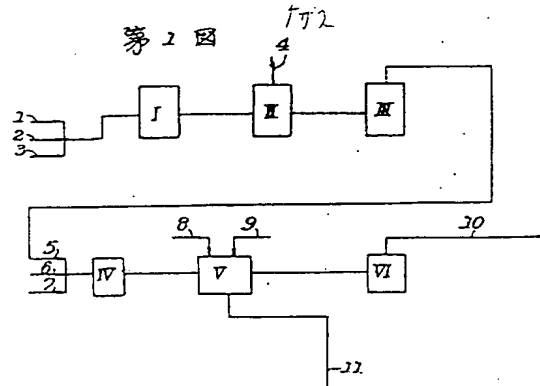
第2図は、本発明によるアルカリ塩含有廃水の処理および焼却処理のフローシートである。

Ⅷ…廃水放散塔、Ⅸ…廃水加熱装置、Ⅹ…廃水焚却炉、Ⅺ…廃ガス、Ⅻ…アルカリ塩含有廃水、Ⅼ…清浄化廃水。

出願人代理人 猪 股 清



第 2 图



第 2 图

